

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003012317 A**

(43) Date of publication of application: **15.01.03**

(51) Int. Cl.

C01B 33/037

(21) Application number: **2001193930**

(22) Date of filing: **27.08.01**

(71) Applicant: **DAIDO STEEL CO
LTDYAMAUCHI
MUTSUFUMITANAHASHI
MITSURU**

(72) Inventor: **SHIBATA TOMOKI
SAKATA MASAFUMI
YAMAUCHI MUTSUFUMI
TANAHASHI MITSURU**

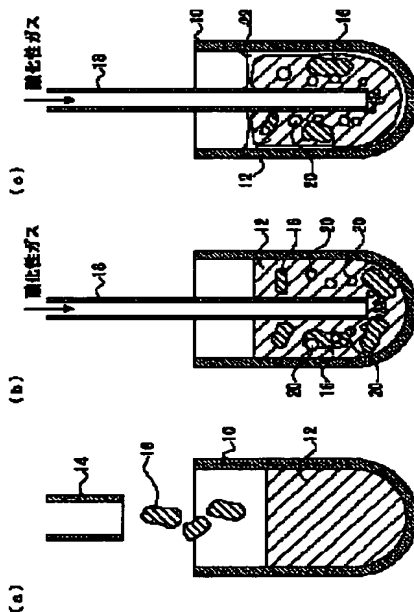
(54) METHOD FOR REFINING SILICON

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for refining silicon to be able to efficiently remove B contained in metallic silicon and to produce inexpensively silicon being a grade to be used for a solar battery.

SOLUTION: The method for refining silicon is composed of a flux addition step to add flux 16 containing a basic component to silicon 12 whose boron concentration is 100 mass ppm or less and to fuse them, a reaction step to dip a nozzle 18 in silicon 12 and to blow an oxidizing gas in it and a flux removing step to remove the flux 16 from silicon 12. The flux addition step, the reaction step and the flux removing step may be repeated by a plurality of times. It is preferable that basic flux containing CaO , CaCO_3 or Na_2O , particularly CaO-CaF_2 mixed flux having a specific composition is used for the flux 16.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12317

(P2003-12317A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 33/037

識別記号

F I

C 0 1 B 33/037

テーマコード(参考)

4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-193930 (P2001-193930)

(22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(71) 出願人 500128675

山内 睦文

愛知県愛知郡長久手町塚田515

(71) 出願人 501256993

棚橋 満

岐阜県大垣市荒尾玉池二丁目29番地

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

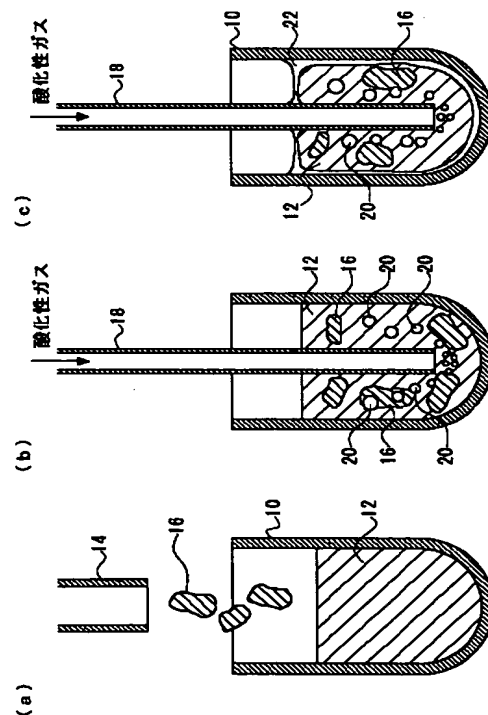
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 金属シリコンに含まれるBを効率よく除去することができ、しかも、太陽電池級シリコンを安価に製造することが可能なシリコンの精製方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るシリコンの精製方法は、ホウ素濃度が100massppm以下であるシリコン12に塩基性成分を含むフラックス16を添加し、これらを熔融させるフラックス添加工程と、シリコン12にノズル18を浸漬し、酸化性ガスを吹き込む反応工程と、シリコン12からフラックス16を除去するフラックス除去工程とを備えている。この場合、フラックス添加工程、反応工程及びフラックス除去工程は、複数回繰り返しても良い。また、フラックス16には、CaO、CaCO₃又はNa₂Oを含む塩基性フラックス、特に、所定の組成を有するCaO-CaF₂混合フラックスを用いるのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素濃度が100mass ppm以下であるシリコンに塩基性成分を含むフラックスを添加し、これらを熔融させるフラックス添加工程と、前記シリコン中にノズルを浸漬し、酸化性ガスを吹き込む反応工程と、

前記シリコンから前記フラックスを除去するフラックス除去工程とを備えたシリコンの精製方法。

【請求項2】 シリコンに塩基性成分を含むフラックスを添加し、これらを熔融させるフラックス添加工程と、前記シリコン中にノズルを浸漬し、酸化性ガスを吹き込む反応工程と、

前記シリコンから前記フラックスを除去するフラックス除去工程とを備え、

前記フラックス添加工程、前記反応工程及び前記フラックス除去工程を複数回繰り返すことを特徴とするシリコンの精製方法。

【請求項3】 前記シリコンは、ホウ素濃度が100mass ppm以下である請求項2に記載のシリコンの精製方法。

【請求項4】 前記塩基性成分は、CaO、CaCO₃又はNa₂Oの内の1種又は2種以上の化合物である請求項1、2又は3に記載のシリコンの精製方法。

【請求項5】 前記フラックスは、CaOとCaF₂の混合フラックスである請求項1、2又は3に記載のシリコンの精製方法。

【請求項6】 前記混合フラックス中のCaO含有量は、

$$x(T) \pm 30 \text{ mass \%}$$

(但し、Tはシリコンの熔融温度、x(T)は「W. Eitel, Zement, 第27巻、(1938)、P469-472」にて報告されているCaO-CaF₂系状態図において液相線温度がTとなる時のCaOのmass %)である請求項5に記載のシリコンの精製方法。

【請求項7】 前記反応工程における前記酸化性ガスの吹き込み量は、シリコンの単位重量当たり1cc/(min・g)以上25cc/(min・g)以下である請求項1、2又は3に記載のシリコンの精製方法。

【請求項8】 前記酸化性ガスは、酸素、水蒸気、空気又は二酸化炭素の内の1種又は2種以上のガスである請求項1、2又は3に記載のシリコンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンの精製方法に関し、さらに詳しくは、金属シリコンに含まれるホウ素を除去し、太陽電池級シリコンを安価に製造する方法として好適なシリコンの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属シリコン (Metallurgical Grade Silicon。以下、これを「MG-Si」という。) は、比

較的純度の高い珪石 (SiO₂: 99.5%以上) を炭素と共にアーク炉で溶解し、SiO₂を還元させることによって製造されている。MG-Siの純度は、通常、98%程度であり、不純物として、Fe、Ca、Al、C、Mn、Ti、O、P、B等が含まれる。

【0003】 このMG-Siに含まれる不純物を除去する精製方法としては、真空溶解法、一方向凝固法、帯熔融精製法、蒸留法等が知られている。真空溶解法は、MG-Siを減圧下で熔融させることによって不純物を蒸発させる精製方法である。真空溶解法は、主に、蒸気圧の高い不純物元素 (例えば、Ca、P等) の除去方法として利用されている。

【0004】 また、一方向凝固法及び帯熔融精製法は、いずれも、シリコン融液が凝固する際に不純物元素が固相と液相に分配されることを利用した精製法である。一方向凝固法及び帯熔融精製法は、主に、シリコン中の偏析係数k (=固相中の不純物の溶解度(C_S) / 液相中の不純物の溶解度(C_L)) が1より著しく小さい不純物元素 (例えば、Ca、Al、Fe、Ti等) の除去方法として利用されている。

【0005】 さらに、蒸留法は、MG-SiをHClを用いて塩化物とし、繰り返し蒸留することによって不純物を除去した後、塩化物を熱分解させて高純度シリコンを得る精製方法である。蒸留法は、コストが高く、大量生産には向かないという欠点はあるが、11N程度の高純度シリコンが得られるので、主に、デバイス当たりのシリコン使用量の少ない半導体用シリコンの製造方法として利用されている。

【0006】 ところで、太陽電池に用いられるシリコン、すなわち、太陽電池級シリコン (Solar Grade Silicon。以下、これを「SOG-Si」という。) に要求される純度は、半導体用シリコンより低い6~7N程度で十分とされている。一方、太陽電池には、大量の半導体が使用されるので、SOG-Siには、安価であることが求められている。

【0007】 しかしながら、MG-Siに含まれる不純物の中でも、特に、ホウ素は、偏析係数kが1に近く、蒸気圧も低いので、一方向凝固法、帯熔融精製法あるいは真空溶解法によって、1mass ppm以下に除去するのが極めて困難である。そのため、SOG-Siとして、蒸留法を用いて得られる高価な半導体用シリコンを使用しているのが現状であり、SOG-Siを安価に量産が可能なプロセスの確立が望まれている。

【0008】 そこで、この問題を解決するために、従来から種々の方法が提案されている。例えば、「鈴木他、日本金属学会誌、第54巻、第2号 (1990)、p168-172」には、高純度黒鉛ルツボに約30~100mass ppmのBを含有するMG-Si、及び、種々の組成を有する塩基性酸化物含有フラックス (例えば、CaO-SiO₂系フラックス、CaO-CaF₂

—SiO₂系フラックス等)を装入し、Ar気流中において1450℃～1550℃で加熱することによって、MG—Si中のBを塩基性フラックスに吸収させるフラックス処理法が開示されている。

【0009】また、特開平8-73209号公報には、アーク炉中で40ppmwのBを含有するケイ素を溶解させ、このケイ素に対して60重量%CaO-40重量%SiO₂組成を有するフラックスを連続的に加えることによって、ケイ素に含まれるBをフラックスで除去するケイ素の精製方法が開示されている。

【0010】また、「鈴木他、日本金属学会誌、第54巻、第2号(1990)、p161-167」には、28.3massppmのBを含有するMG—Siを水冷銅ルツボに入れ、Arに少量のO₂又はCO₂を添加した混合ガスを作動ガスとして用いてプラズマ溶解し、MG—Si中のBを酸化物の形で揮発除去させるプラズマ溶解法が開示されている。

【0011】さらに、特開平4-228414号公報には、シリカあるいはシリカを主成分とする容器内に溶解シリコンを保持し、溶解シリコンの溶湯面に、水蒸気、酸素などの酸化性ガスあるいはシリカの粉末を含むプラズマガスジェット流を噴射させるシリコン精製方法が開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フラックス処理法では、Bの平衡分配比 L_B (=フラックス中の平衡B濃度(mass%)/シリコン中の平衡B濃度(mass%))が相対的に小さいために、到達可能なB濃度には限界がある。これは、以下の理由による。B除去反応を効率的に進行させるためには、フラックス/シリコン界面の酸素分圧とフラックスの塩基度をできる限り高い状態に保つ必要があるが、平衡状態で酸素分圧を最大とするためには、フラックスを強酸性酸化物であるSiO₂で飽和させなければならず、この場合には、フラックスの塩基度が低下してしまう。従って、フラックスを用いてB除去反応を平衡状態まで進行させると、高塩基度・高酸素分圧を同時に実現することはできない。よって、 L_B は、小さな値となる。また、系が平衡に達するまでに長時間を要し、処理効率が悪いという問題もある。

【0013】一方、プラズマ溶解法によれば、シリコン中のB濃度を1massppm程度に低減することができる。しかしながら、プラズマ溶解法は、熱の利用効率が悪く、消費電力が大きいという問題がある。また、フレーム直下は高温に曝されるため、シリコンの同時酸化による損失が大きいという問題がある。さらに、精錬の反応領域が高温火点に限定されるために、精錬速度に限界があり、目標レベルまでBを低減するには、長時間の処理が必要となるという問題がある。その結果、生産性の向上及び製造コストの低減を飛躍的に改善することは

困難である。

【0014】本発明が解決しようとする課題は、MG—Siに含まれるBを効率よく除去することができ、しかも、SOG—Siを安価に製造することが可能なシリコンの精製方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係るシリコンの精製方法は、ホウ素濃度が100massppm以下であるシリコンに塩基性成分を含むフラックスを添加し、これらを溶解させるフラックス添加工程と、前記シリコン中にノズルを浸漬し、酸化性ガスを吹き込む反応工程と、前記シリコンから前記フラックスを除去するフラックス除去工程とを備えていることを要旨とするものである。

【0016】また、本発明の2番目は、シリコンに塩基性成分を含むフラックスを添加し、これらを溶解させるフラックス添加工程と、前記シリコン中にノズルを浸漬し、酸化性ガスを吹き込む反応工程と、前記シリコンから前記フラックスを除去するフラックス除去工程とを備え、前記フラックス添加工程、前記反応工程及び前記フラックス除去工程を複数回繰り返すことを要旨とするものである。

【0017】溶解シリコンに塩基性成分を含むフラックスを添加した後、溶解シリコン内部に酸化性ガスを吹き込むと、シリコン、フラックス及び酸化性ガスが共存する反応界面において、瞬間的に高塩基度及び高酸素分圧を同時に実現することができる。そのため、シリコン中のホウ素含有量が微量であっても、ホウ素の強制酸化、及び、生成したホウ素を含む酸化物のフラックスによる吸収が促進され、極めて短時間でシリコン中のホウ素を除去することができる。また、フラックスの添加、酸化性ガスの吹き込み及びフラックスの除去を複数回繰り返すことによって、シリコン中のホウ素を効率よく、かつ、低コストで除去することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るシリコンの精製方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1に、本発明の一実施の形態に係るシリコンの精製方法の工程図を示す。本実施の形態に係るシリコンの精製方法は、フラックス添加工程と、反応工程と、フラックス除去工程とを備えている。

【0019】初めに、フラックス添加工程について説明する。フラックス添加工程は、シリコンにフラックスを添加し、これらを溶解させる工程である。具体的には、図1(a)に示すように、ルツボ10内に装入したシリコン12を溶解させ、フラックス供給管14から供給されるフラックス16を溶解したシリコン12に添加すれば良い。

【0020】本発明において、出発原料として用いるシリコン12中のB濃度は、特に限定されるものではない

い。すなわち、本発明は、数百mass ppm程度の高濃度のBを含有するシリコン12に対して適用できるだけでなく、低濃度のBを含有するシリコン12に対しても適用できる。特に、低濃度のBを含有するシリコン12に対して本発明を適用すると、従来の方法に比して、短時間でBを除去できるという利点がある。出発原料として用いるシリコン12中のB濃度は、具体的には、100mass ppm以下が好ましく、さらに好ましくは30mass ppm以下である。

【0021】また、一般に、シリコン12の熔融温度が高くなるほど、フラックス16／シリコン12間のBの平衡分配比 L_B が大きくなる傾向がある。従って、シリコン12中のBの除去を効率よく行うためには、熔融温度は高い方が好ましい。但し、熔融温度が高すぎると、フラックス16によるルツボ10の浸食や、シリコン12の揮発ロスが増大するので好ましくない。シリコン12の熔融温度は、具体的には、1450℃以上1800℃以下が好ましく、さらに好ましくは、1500℃以上1600℃以下である。

【0022】シリコン12に添加されるフラックス16には、塩基性成分を含むフラックス（塩基性フラックス）が用いられる。フラックス16に含まれる塩基性成分の種類については、特に限定されるものではないが、フラックス16中における O^{2-} イオンの活量が高いものが特に好適である。

【0023】塩基性成分としては、具体的には、CaO、 $CaCO_3$ 、 Na_2O 等が好適な一例として挙げられる。これらの中でも、CaOは、低価格であり、かつ、取扱も容易であるので、フラックス16に含まれる塩基性成分として特に好適である。なお、フラックス16中には、上述した塩基性成分の内、1種類の化合物が含まれていても良く、あるいは、2種以上の化合物が含まれていても良い。

【0024】また、フラックス16は、塩基性成分のみを含むものであっても良いが、他の成分が含まれていても良い。例えば、塩基性成分としてCaOを用いる場合、CaOの融点は2572℃であり、シリコン12の融点1414℃より高い。このような場合には、CaOに加えて、CaOの融点を低下させるための第2成分を含むフラックス16を用いるのが好ましい。第2成分としては、具体的には、 CaF_2 が好適な一例として挙げられる。

【0025】また、フラックス16として、CaOと CaF_2 の混合フラックスを用いる場合、混合フラックス中のCaO含有量は、次の数1の式で表される範囲内にあることが望ましい。

【0026】

【数1】 $x(T) \pm 30 \text{ mass \%}$

（但し、Tはシリコン12の熔融温度、 $x(T)$ は

「W. Eitel, Zement, 第27巻、(193

8)、P469-472」にて報告されている CaF_2 -CaO系状態図において液相線温度がTとなる時のCaOのmass%)

【0027】混合フラックス中のCaO含有量が数1の式で表される範囲より少なくなると、混合フラックス中の酸素イオンの化学ポテンシャル（活量）、すなわちフラックスの塩基度が著しく低下し、それに伴ってBの除去効率が低下するので好ましくない。一方、混合フラックス中のCaO含有量が数1の式で表される範囲を超えると、混合フラックス中に固相として存在するCaO量が増大するので好ましくない。混合フラックスは、最大の塩基度となるCaO飽和組成であれば良く、混合フラックス中に飽和組成以上、過剰にCaOが含まれていてもB除去の効率を向上させることはできない。逆に、混合フラックスの過剰のCaOの含有は、混合フラックスの粘度を増大させる原因となる。混合フラックス中のCaO含有量は、さらに好ましくは、 $x(T) \pm 15 \text{ mass \%}$ である。

【0028】ルツボ10に投入するフラックス16の量は、処理前のシリコン12のB濃度、処理後のシリコン12の目標B濃度、ルツボ10に装入するシリコン12の重量等に応じて、最適な値を選択すれば良い。一般に、ルツボ10に装入されるシリコン12の重量(W_{Si})に対するフラックス16の重量(W_{flux})の比(W_{flux}/W_{Si} 、以下、これを「フラックス／シリコン比」という。)が大きくなるほど、処理後のシリコン12のB濃度を低減させることができる。一方、必要以上のフラックス16の添加は、熱効率の低下を招くので、好ましくない。フラックス／シリコン比(W_{flux}/W_{Si})は、具体的には、0.05以上0.8以下が好ましく、さらに好ましくは、0.1以上0.4以下である。

【0029】なお、シリコン12の溶解に使用するルツボ10の材質は、特に限定されるものではないが、純度が高く、かつ、フラックス16との反応性が低いものが好適である。例えば、フラックス16に含まれる塩基性成分がCaOである場合、ルツボ10としては、アルミナ、マグネシア等を用いるのが好ましい。

【0030】また、フラックス16は、固体状態でシリコン12に添加し、シリコン12中で熔融させても良く、あるいは、あらかじめ熔融させたフラックス16を熔融したシリコン12に添加しても良い。さらに、ルツボ10内に固体のシリコン12及び固体のフラックス16を装入し、シリコン12及びフラックス16を同時に熔融させても良い。

【0031】次に、反応工程について説明する。反応工程は、図1(b)に示すように、熔融したシリコン12中にノズル18を浸漬し、酸化性ガスを吹き込む工程である。シリコン12中に浸漬されたノズル18から酸化性ガスを吹き込むと、シリコン12中には、酸化性ガス

を含む多数の気泡20が発生する。

【0032】反応工程において用いられる酸化性ガスとしては、具体的には、酸素、水蒸気、空気、二酸化炭素等が好適な一例として挙げられる。これらの中でも、酸素は、反応界面における酸素分圧を最も高くすることができるので、酸化性ガスとして特に好適である。なお、酸化性ガスには、上述したガスの内、1種類のガスが含まれていても良く、あるいは、2種以上のガスを組み合わせて用いても良い。

【0033】シリコン12中に吹き込む酸化性ガスの流量は、ルツボ10に挿入するシリコン12の重量、シリコン12の熔融温度、使用する酸化性ガスの種類、フラックスの組成等に応じて、最適な流量を選択すればよい。一般に、酸化性ガスの流量が相対的に過少であると、Bの除去効率が低下するので好ましくない。一方、酸化性ガスの流量が相対的に過大になると、シリコン12の酸化ロスが増大するので好ましくない。

【0034】例えば、フラックス16としてCaO-CaF₂混合フラックスを用い、酸化性ガスとして酸素を用いる場合、シリコン12の単位重量当たり酸化性ガスの流量は、具体的には、1cc/(min・g)以上25cc/(min・g)以下が好ましく、さらに好ましくは、5cc/(min・g)以上15cc/(min・g)以下である。

【0035】酸化性ガスを吹き込むことによってシリコン12内に気泡20を発生させると、シリコン12、フラックス16及び気泡20が共存する反応界面において、シリコン12中に含まれるBが強制酸化され、フラックス16に吸収される反応（以下、この反応を「脱ホウ素反応」という。）が進行する。一方、脱ホウ素反応が進行するに伴い、フラックス16に吸収されたBが、シリコン12中に再溶解する反応（以下、この反応を「復ホウ素反応」という。）も同時に進行する。

【0036】一般に、酸化性ガスの吹き込みを開始した当初は、脱ホウ素反応が支配的であるため、時間の経過と共にシリコン12中のB濃度は減少する。酸化性ガスの吹き込みを続行すると、やがて、シリコン12中のB濃度は、極小となり、極小点近傍では、脱ホウ素反応と復ホウ素反応が競合する。さらに、酸化性ガスの吹き込みを継続すると、復ホウ素反応の方が支配的となり、一旦減少したシリコン12中のB濃度は、逆に増加する傾向を示す。従って、反応工程における酸化性ガスの吹き込みは、シリコン12中のB濃度が極小点近傍に達し、脱ホウ素反応と復ホウ素反応が競合するまで、継続するのが好ましい。

【0037】酸化性ガスの吹き込みを開始してから、脱ホウ素反応と復ホウ素反応が競合するまでに要する時間は、シリコン12に含まれるBの初期濃度、ルツボ10内に装入するシリコン12の重量、フラックス16の組

成及び量、酸化性ガスの種類及び流量等に応じて異なる。従って、酸化性ガスの吹き込み時間は、これらの条件を考慮して、最適な値を選択するのが好ましい。

【0038】酸化性ガスの吹き込みに使用するノズル18は、微細な気泡20を発生可能なものが好ましい。そのためには、ノズル18の噴出孔の口径は、6mm以下が好ましく、さらに好ましくは、1.5mm以下である。なお、ノズル18は、1個の噴出孔を備えた単孔ノズルであっても良く、あるいは、複数個の噴出孔を備えた多孔ノズルであっても良い。また、複数個のノズル18をシリコン12中に浸漬し、同時に酸化性ガスを吹き込むようにしても良い。

【0039】次に、フラックス除去工程について説明する。フラックス除去工程は、シリコン12中への酸化性ガスの吹き込みを停止させた後、シリコン12からフラックス16を除去する工程である。

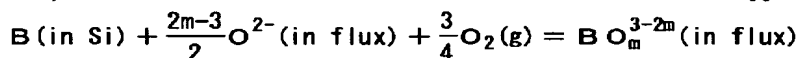
【0040】フラックス16の除去方法は、特に限定されるものではなく、フラックスの性状に応じて、最適な方法を選択すれば良い。例えば、フラックス16として、CaO-CaF₂混合フラックスを用いた場合、反応工程が終了した時点では、図1(c)に示すように、フラックス16の一部が反応層22となってルツボ10の内壁に付着する。従って、このような場合には、反応工程終了後に、シリコン12を凝固させ、残留フラックス16及び反応層22を取り除くのが好ましい。

【0041】また、例えば、ルツボ10の内壁に反応層22が生成せず、しかも、シリコン12及びフラックス16の間に比重差がある場合には、シリコン12及びフラックス16が熔融した状態のまま、シリコン12及びフラックス16を分離しても良い。

【0042】なお、上述したフラックス添加工程、反応工程及びフラックス除去工程は、各1回ずつ行っても良い。あるいは、これらの工程を複数回繰り返して行っても良い。特に、これらの工程を複数回繰り返すと、従来の方法に比して、短時間、かつ、低コストで、シリコン12中のBを除去できるという利点がある。

【0043】次に、本実施の形態に係るシリコンの精製方法の作用について説明する。塩基性成分を含むフラックス16が共存する条件下におけるシリコン12中のBの酸化反応は、次の化1の式のように表すことができる。化1の式から明らかなように、シリコン12中のホウ素を酸化させ、フラックス16に吸収させるためには、①フラックス16中の酸素イオンの活量、すなわち、フラックス16の塩基度を高くすること、及び、②反応系の酸素分圧を可能な限り高くすること、が必要である。

【0044】
【化1】



【0045】一方、シリコン12の酸化反応は、次の化2の式のように表すことができる。化2の式から明らかなように、反応系の酸素分圧を最大にするためには、フラックス16を酸性酸化物である SiO_2 で飽和させる必要がある。

【0046】

【化2】



【0047】しかしながら、シリコン12中に含まれるBをフラックス処理のみによって除去する場合において、反応系の酸素分圧を高めるためには、フラックス16を SiO_2 の活量「 $a_{SiO_2}(\text{in flux})$ 」が1となる SiO_2 飽和組成とする必要がある。この場合、 SiO_2 が強酸性酸化物であるために、化1の式において、フラックス16中の酸素イオンの活量「 $a_{O^{2-}}(\text{in flux})$ 」が著しく低下する。

【0048】一方、反応系の酸素イオンの活量を高めるために SiO_2 含有量の少ないフラックス16を使用すると、フラックス16中の SiO_2 の活量が小さくなり、化2の式から明らかなように、フラックス16とシリコン12の界面の酸素分圧を高い状態に維持できない。すなわち、従来のように平衡状態に到達するまでフラックス処理を施す方法では、反応系を高塩基度、かつ、高酸素分圧の状態に維持することは不可能である。

【0049】これに対し、熔融したシリコン12に対して、塩基度の高いフラックス16を添加し、反応系が平衡に達する前にシリコン12内部に酸化性ガスを吹き込むと、高塩基度、かつ、高酸素分圧の状態を局所的・瞬間的に実現できる。その結果、化1の式で表される反応が右方向に進行し、シリコン12中のBを効率よく除去することができる。

【0050】フラックス処理により、シリコン中に含まれるBを平衡分配比 L_B で決定される値まで除去するためには、反応系を平衡状態まで進行させる必要がある。一方、フラックス16／シリコン12間のBの平衡分配比 L_B は、相対的に小さいので、フラックス処理1回当たりの到達B濃度には限界がある。そのため、フラックス処理によってシリコン12中のB濃度を1mass ppm以下にするためには、1回当たりの処理時間が長いフラックス処理を複数回繰り返す必要があり、極めて効率が悪い。

【0051】これに対し、本発明に係る精製方法は、酸化性ガスを吹き込むことによって高酸素分圧が維持されるので、シリコン12中のBは、強制的に酸化され、フラックス16に吸収される。そのため、化1の式で表される反応が速やかに進行し、極めて短い処理時間でシリコン中のBを除去することができる。また、処理時間が短縮されることにより、処理中に生ずるシリコンの損失

も最小限に抑制することができる。

【0052】

【実施例】（実施例1）酸化性ガスによる反応時間と、シリコン中のB濃度及びCa濃度並びにSi損失の関係を調べた。まず、アルミナルツボに、14mass ppmのBを含むMG-Si（40g）を装入し、1500℃に加熱した。MG-Siが完全に熔融した後、42mass%CaO-58mass%CaF₂組成を有するフラックス（8g）をシリコン中に添加した。

【0053】次に、熔融シリコン内に、口径4mmのノズル（アルミナ製）を浸漬し、酸素ガスを吹き込んだ。なお、酸素ガス流量は、350cc/minとし、反応時間は、1～4minとした。反応終了後、熔融シリコンを凝固させ、化学分析により、シリコン中のB濃度及びCa濃度を測定した。また、反応前後の重量変化から、Si損失を算出した。図2に、その結果を示す。

【0054】シリコン中のB濃度は、反応時間2分までは時間の経過と共に低下し、その後は、逆に増加した。反応初期において、シリコン中のB濃度が時間の経過と共に減少するのは、フラックス添加と酸素ガスの吹き込みによって、系内が高塩基度かつ高酸素分圧の状態となり、脱ホウ素反応が支配的となるためと考えられる。

【0055】一方、脱ホウ素反応が進行するに伴い、添加されたCaO-CaF₂フラックスの一部は、塩基度の低いCaO-SiO₂-CaF₂系フラックスに変化し、図1（c）に示すように、ルツボ10の内壁に反応層22となって付着すると考えられる。また、この反応層22とシリコン12の界面では、気泡20の接触頻度が少ないので、低塩基度かつ低酸素分圧の状態になっていると考えられる。

【0056】反応時間が約2分を超えると、一旦減少したシリコン中のB濃度が逆に増加するのは、反応層22／シリコン12界面において、低塩基度かつ低酸素分圧の状態となり、復ホウ素反応が支配的となるためと考えられる。

【0057】また、シリコン中のCa濃度は、反応時間2分で極大となり、それ以後は、低下した。反応初期におけるCa濃度の増加は、添加したフラックス中のCaがシリコン中に溶解したためと考えられる。一方、長時間の処理によってCa濃度が減少するのは、シリコン浴内に吹き込まれた酸素ガスによってCaが酸化され、再度、CaOとなってフラックスに吸収されたためと考えられる。

【0058】さらに、Si損失は、ほぼ反応時間に比例して増加した。これは、酸素ガスを吹き込むことによってルツボ内のシリコンが酸化され、フラックスに吸収されたためと考えられる。

【0059】（実施例2）フラックス添加／酸素ガス吹

き込み処理の繰り返し数と、シリコン中のB濃度及びCa濃度並びにSi損失の関係を調べた。まず、反応時間を2分とした以外は、実施例1と同一の手順に従い、1回目の処理を行った。次いで、1回目の処理が終了したシリコンを凝固させ、残留フラックス及び反応層を除去した。以下、同様にして、同一の試料に対して、合計3回の処理を行った。図3に、繰り返し数と、シリコン中のB濃度及びCa濃度並びにSi損失の関係を示す。

【0060】シリコン中のB濃度は、繰り返し数が多くなるほど、減少した。また、3回目の処理が終了時点では、B濃度は、7.6massppmであった。一方、シリコン中のCa濃度及びSi損失は、いずれも、繰り返し数が多くなるほど、増加する傾向を示した。

【0061】例えば、54mass%CaO-30mass%CaF₂-16mass%SiO₂組成を有するフラックスの場合、Bの平衡分配係数L_Bは、1.4と報告されている（鈴木他、日本金属学会誌、第54巻、第2号（1990）、p168-172参照）。従って、このフラックスを用いて、フラックス処理法により14massppmのBを含有する40gのMG-Siを処理する場合、計算上、24gのフラックスを使用すれば、シリコン中のB濃度を7.6massppmまで低減することができる。しかしながら、従来のフラックス処理法では、反応系を平衡に到達させるためには、1時間以上の処理時間が必要である。

【0062】これに対し、本発明に係る精製方法によれば、従来のフラックス処理法と同量のフラックス（8g/1回×3回=24g）を用いて、わずか2分間のフラックス添加/酸素吹き込み処理を3回繰り返すだけで、従来のフラックス処理方法と同程度までB濃度を減少させることができ、処理時間を大幅に短縮することができた。

【0063】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0064】例えば、本発明に係る精製方法は、金属シリコンに含まれるBを除去するための精製方法として単

独で用いても良いが、本発明に係る精製方法と他の方法とを組み合わせ用いても良い。例えば、プラズマ溶解法は、電力コストが高いため、プラズマ溶解法による処理時間を短縮するために、プラズマ溶解法の前処理として本発明に係る精製方法を用いても良い。

【0065】

【発明の効果】本発明に係るシリコンの精製方法は、熔融シリコンに塩基性フラックスを添加し、かつ、シリコン内部に酸化性ガスを吹き込むので、シリコン中のホウ素含有量が微量であっても、極めて短時間でシリコン中のホウ素を除去することができるという効果がある。また、フラックス添加/酸化性ガス吹き込み処理を複数回繰り返すことによって、シリコン中のホウ素を効率よく、かつ、低コストで除去できるという効果がある。

【0066】また、シリコン中に添加するフラックスとして、CaO、CaCO₃又はNa₂Oを含む塩基性フラックス、特に、所定の組成を有するCaO-CaF₂混合フラックスを用いた場合には、反応界面において高塩基度及び高酸素分圧を同時に実現することができ、シリコン中のホウ素を効率よく除去できるという効果がある。

【0067】また、シリコン中に吹き込む酸化性ガスの種類及び吹き込み量を最適化することによって、シリコンの酸化損失を最小限に押さえながら、シリコン中のホウ素を効率よく除去できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るシリコンの精製方法の一例を示す工程図である。

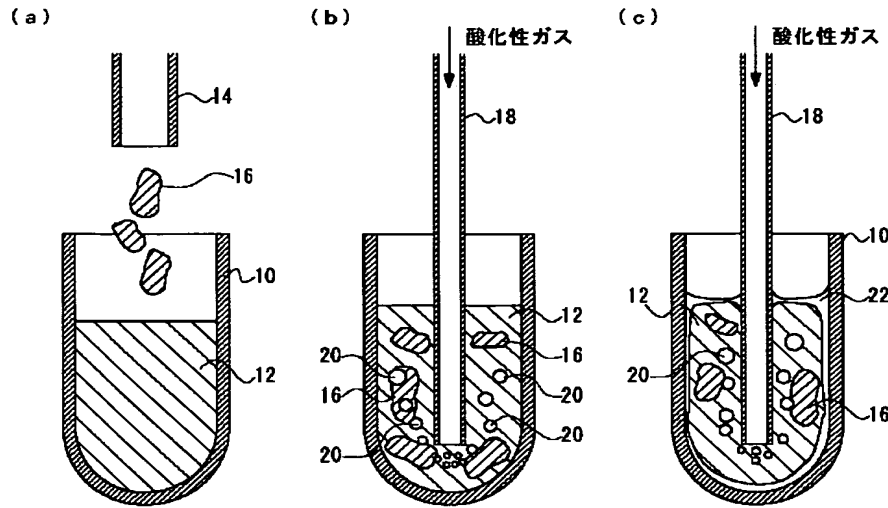
【図2】 反応時間と、シリコン中のB濃度及びCa濃度並びにSi損失の関係を示す図である。

【図3】 フラックス添加/酸化性ガス吹き込み処理の繰り返し回数と、シリコン中のB濃度及びCa濃度並びにSi損失の関係を示す図である。

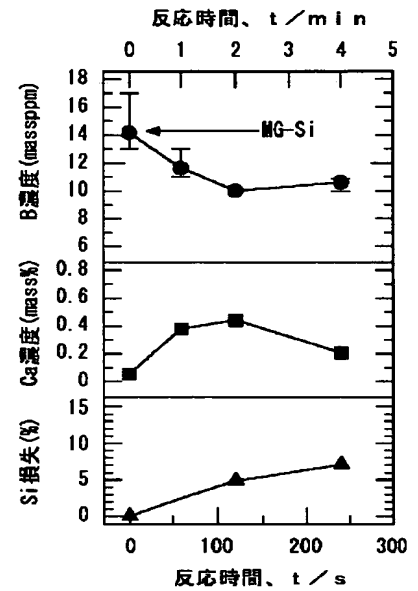
【符号の説明】

12	シリコン
16	フラックス
18	ノズル

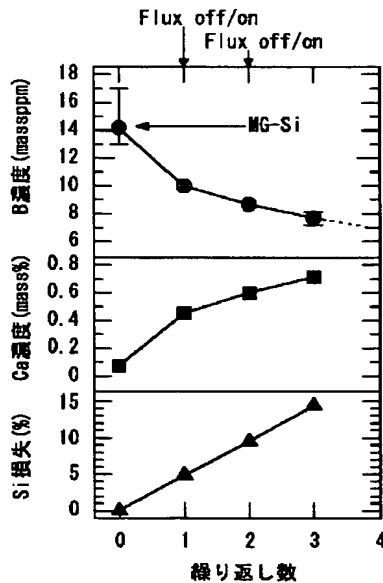
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 芝田 智樹
愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地
大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72)発明者 坂田 雅史
愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地
大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72)発明者 山内 睦文
愛知県愛知郡長久手町塚田515

(72)発明者 棚橋 満
岐阜県大垣市荒尾玉池二丁目29番地
Fターム(参考) 4G072 AA01 GG01 GG03 HH01 MM08
RR03 UU02